

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-268259

(43)Date of publication of application : 22.09.1994

(51)Int.Cl.

H01L 33/00

H01S 3/18

(21)Application number : 05-079046

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.03.1993

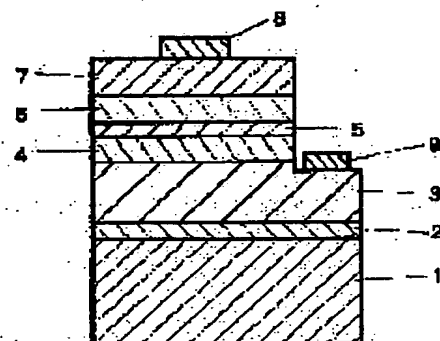
(72)Inventor : NAKAMURA SHUJI

(54) GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable a gallium nitride compound semiconductor light emitting element to be lessened in forward potential and improved in emission efficiency by a method wherein a P-type GaN contact layer is formed on a specific Mg-doped clad layer.

CONSTITUTION: A buffer layer 2 is grown on a sapphire substrate 1, and then an Si-doped N-type GaN layer 3 is made to grow thereon. Thereafter, an Si-doped Ga_{0.86}Al_{0.14}N layer is grown as an N-type clad layer 4, and furthermore an Si-doped In_{0.01}Ga_{0.99}N layer is grown as an N-type active layer 5. Then, an Mg-doped P-type GaN layer is grown as a P-type contact layer 6. Thereafter, the substrate 1 is taken out of a reaction oven and annealed to lessen a P-type GaAl layer 6 and a P-type GaN contact layer 7 in resistance. The wafer obtained as above is etched to make the N-type GaN layer 3 exposed, an Au electrode 8 is provided to the P-type GaN contact layer 7, an Al electrode 9 is provided onto the N-type GaN layer 3, and then the wafer is annealed again and then cut into chips.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

27.11.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

2778405

[Date of registration]

08.05.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

[Title of the Invention]

GALLIUM NITRIDE COMPOUND LIGHT-EMITTING SEMICONDUCTOR
DEVICE

[Summary]

[Object]

There is provided the structure of a gallium nitride compound semiconductor which can obtain a p-type crystal and ohmic contact to lower V_f and enhance the light emission efficiency. There is provided the structure of a light-emitting device of a novel double hetero structure to increase the light emission output of the light-emitting device.

[Constitution]

A gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of a double hetero structure having a p - n junction includes, on an Mg-doped p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < x < 0.5$) clad layer, an Mg-doped p-type GaN contact layer as a layer on which an electrode is to be formed.

What is claimed is:

1. A gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of a double hetero structure having a p - n junction comprising, on an Mg-doped p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < x < 0.5$) clad layer, an Mg-doped p-type GaN contact layer as a layer on which an electrode is to be formed.

2. The gallium nitride compound light-emitting

semiconductor device according to claim 1, wherein the film thickness of said p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer is 10\AA to $0.2\text{ }\mu\text{m}$.

3. The gallium nitride compound light-emitting semiconductor device according to claim 1, wherein the film thickness of said p-type GaN contact layer is 10\AA to $0.5\text{ }\mu\text{m}$.

4. The gallium nitride compound light-emitting semiconductor device according to claim 1, wherein an n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer ($0 < Y < 1$) and an n-type $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ active layer ($0 < Z < 1$) are laminated in that order on an n-type gallium nitride compound semiconductor layer and said p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer is laminated on the n-type $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ active layer.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

The present invention relates to a light-emitting device using a gallium nitride compound semiconductor. In particular, the present invention relates to a gallium nitride compound light-emitting semiconductor device having a low forward voltage (V_f) and a high light emission output.

[0002]

[Prior Art]

A gallium nitride compound semiconductor of GaN, GaAlN,

InGaN or InAlGaN has direct transition and its bandgap is varied from 1.95 eV to 6 eV. It is regarded to be promising as the material of a light-emitting device such as a light-emitting diode and a laser diode. As a light-emitting device using the material, there is known currently a blue light-emitting diode of the so-called MIS structure in which a high-resistance i-type gallium nitride compound semiconductor into which a p-type dopant is doped is laminated on an n-type gallium nitride compound semiconductor.

[0003]

A light-emitting device of an MIS structure generally has a very low light emission output, which is not enough to be practical. As a technique for realizing a p - n junction light-emitting device in which the high-resistance i type is replaced by a low-resistance p-type to increase the light emission output, for example, Japanese Patent Application Laid-Open No.218325/1991 discloses a technique for irradiating an electron beam onto an i-type gallium nitride compound semiconductor layer. We have also proposed in Japanese Patent Application No.357046/1991 a technique in which an i-type gallium nitride compound semiconductor layer is annealed at above 400°C to be of a low-resistance p-type.

[0004]

As a light-emitting device using a p - n junction gallium nitride compound semiconductor, Japanese Patent Application

Laid-Open No.242985/1992 proposes a laser device of a double hetero structure. In addition, Japanese Patent Application Laid-Open No.209577/1992 proposes a light-emitting diode of a double hetero structure having an InGaAlN as a light emission layer.

[0005]

[Problems to be Solved by the Invention]

It is known that a p - n junction light-emitting semiconductor device of a double hetero structure has a light emission output higher than that of a homo structure and only a laser device of at least a hetero structure can be realized. When a gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of a double hetero structure is realized, the crystallinity of a gallium nitride compound semiconductor is significantly different due to the type and the composition ratio of the gallium nitride compound semiconductor used. A large difference in light emission output appears. In the extreme, in reality, a device exhibiting no light emission at all is produced. When an electrode is arranged to provide a device structure, a p-type crystal of a gallium nitride compound semiconductor is not ohmic contacted with the electrode formed on the p-type crystal. The forward voltage (V_f) is increased to the determined forward current to lower the light emission efficiency. In a gallium nitride compound light-emitting semiconductor device, light-emitting diodes of a hetero

structure have not been produced yet. In fact, even laser devices have not been oscillated yet.

[0006]

A first object of the present invention is to provide the structure of a gallium nitride compound semiconductor which can obtain a p-type crystal and ohmic contact to lower V_f and enhance the light emission efficiency. A second object of the present invention is to provide the structure of a light-emitting device of a novel double hetero structure using the gallium nitride compound semiconductor to increase the light emission output of the light-emitting device.

[0007]

[Means for Solving the Problems]

We have found that an electrode is formed on a p-type gallium nitride laminated on a specific p-type gallium nitride compound semiconductor so as to obtain ohmic contact of the electrode and the p-type gallium nitride layer, enhancing the light emission efficiency. Further, a light-emitting device using the p-type gallium nitride compound semiconductor layer is of a specific double hetero structure and the type of the gallium nitride compound semiconductor having a double hetero structure is limited. We have also found that a device laminating a gallium nitride compound semiconductor having the most excellent crystallinity can be obtained to increase the light emission output. In other words, in a gallium nitride

compound light-emitting semiconductor device of the present invention, a gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of a double hetero structure having a p - n junction includes, on an Mg-doped p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < X < 0.5$) clad layer, an Mg-doped p-type GaN contact layer as a layer on which an electrode is to be formed. Further, in the light-emitting device of a specific double hetero structure, an n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer ($0 < Y < 1$), an n-type $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ active layer ($0 < Z < 1$), the p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer, and the p-type GaN contact layer are laminated on an n-type gallium nitride compound semiconductor layer.

[0008]

Fig. 1 illustrates a cross-sectional view showing the structure of a gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of the present invention. From the bottom, on a substrate 1, there are laminated a buffer layer 2, an n-type gallium nitride compound semiconductor layer 3, an n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer 4 ($0 < Y < 1$), an n-type $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ ($0 < Z < 1$) active layer 5, an Mg-doped p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ ($0 < X < 0.5$) clad layer 6, and an Mg-doped p-type GaN contact layer 7 in that order. The numeral 8 denotes an electrode provided in the Mg-doped p-type GaN contact layer 7. The numeral 9 denotes an electrode provided in the n-type gallium nitride compound semiconductor layer 3. Sapphire, ZnO, SiC, and Si are used as the substrate 1. AlN, GaN, and GaAlN are used as the buffer layer

2.

[0009]

In the gallium nitride compound light-emitting semiconductor device, the type of the n-type gallium nitride compound semiconductor layer 3 is not particularly limited. It is possible to use an undoped (additive-free) gallium nitride compound semiconductor of GaN, GaAlN, InGaN and InAlGaN or a layer grown by doping an n-type dopant such as Si, Ge, Te and Se into the undoped gallium nitride compound semiconductor so as to exhibit an n-type characteristic.

[0010]

The n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer 4 must have a composition of gallium aluminum nitride of a ternary compound crystal not including In. When the n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer 4 contains indium, the crystallinity of the clad layer 4 is deteriorated to lower the light emission output. The n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer 4 has Y value of $0 < Y < 1$ so as to act as an n-type clad layer to be of a preferable double hetero structure. More preferably, the Y value is 0.5 or below to obtain the n-type clad layer 4 having few lattice defects and a good crystallinity. As described above, as the n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer 4, it is possible to use undoped $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ or $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ grown by doping an n-type dopant so as to exhibit an n-type characteristic.

[0011]

The n-type $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ active layer 5 must have a composition

of indium gallium nitride of a ternary compound crystal not including Al. The active layer is a light emission layer. The light emission layer contains Al so that light emission at a deep level appears to tend to inhibit light emission between bands of InGa_N. It is undesirable to use it as an active layer. The n-type In₂Ga₁₋₂N active layer 5 has Z value of $0 < Z < 1$ to convert the light emission wavelength from purple to red, which is very advantageous. As described above, as the n-type In₂Ga₁₋₂N active layer, it is possible to use an undoped In₂Ga₁₋₂N layer or an In₂Ga₁₋₂ layer grown by doping an n-type dopant so as to exhibit an n-type characteristic. In addition, as the light emission center, it is possible to use an In₂Ga₁₋₂N layer grown by doping a p-type dopant such as Mg, Zn, Cd, Be and Ca. so as to exhibit an n-type characteristic. Further, it is possible to use an In₂Ga₁₋₂N layer grown by doping an n-type dopant and a p-type dopant so as to exhibit an n-type characteristic. These dopants are doped to provide an n type so that the color purity of the light emission color is enhanced to increase the light emission output.

[0012]

The Mg-doped p-type Ga_{1-x}Al_xN clad layer 6 must have a composition of gallium aluminum nitride of a ternary compound crystal not including In, as in the n-type Ga_{1-y}Al_yN clad layer 4. As described above, indium is contained so that the crystallinity of the p-type clad layer 6 is deteriorated and

the p-type characteristic is hard to be exhibited. In addition, X value of the p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer 6 must be $0 < X < 0.5$. The p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer has the X value larger than 0 so as to act as a p-type clad layer to be of a preferable double hetero structure. The X value is smaller than 0.5 to obtain the p-type clad layer 6 having few lattice defects and good crystallinity. On the contrary, it is 0.5 or more, the crystallinity of the p-type GaN contact layer 7 laminated on the p-type clad layer 6 is deteriorated. The ohmic contact of the contact layer 7 with the electrode 8 cannot be obtained. Its limit value is less than 0.5. Further, the film thickness of the Mg-doped p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer 6 is preferably 10 Å to $0.2\mu\text{m}$. When it is smaller than 10 Å, the layer 6 is easily electrically short-circuited with the n-type $\text{In}_2\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ active layer 5 laminated thereunder so as to be hard to act as a clad layer. On the contrary, when it is larger than $0.2\mu\text{m}$, the crystal is easily cracked to tend to deteriorate the crystallinity. In the p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer, it is important that with the p-type dopant as Mg, the Mg provide the p-type characteristic. In place of the Mg, when other p-type dopants, for example, p-type dopants such as Zn, Cd, Be and Ca are doped, the p-type characteristic is hard to be obtained to tend to lower the light emission output.

[0013]

The Mg-doped p-type GaN contact layer 7 must have a

composition of gallium nitride of a binary compound crystal not including In and Al. It contains indium and aluminum so that ohmic contact with the electrode 8 is hard to be obtained to lower the light emission efficiency. In particular, the film thickness of the p-type GaN contact layer is preferably adjusted to 10\AA to $0.5\mu\text{m}$. When the layer has a film thickness smaller than 10\AA , it is easily electrically short-circuited with the p-type GaAlN clad layer 6 and is hard to act as a contact layer. On the GaAlN clad layer 6 of a ternary compound crystal, a GaN contact layer of a binary compound crystal having a different composition is laminated. The film thickness is larger than $0.5\mu\text{m}$, lattice defects due to misfit between the crystals are easily caused in the GaN contact layer 7 to tend to lower the crystallinity. As the film thickness of the contact layer 7 is smaller, V_f is lowered to enhance the light emission efficiency. The p-type dopant of the p-type GaN contact layer 7 must be Mg. When other p-type dopants are doped in place of Mg, the p-type characteristic is tend to be hard to be obtained. In addition, ohmic contact tends to be hard to be obtained.

[0014]

As a means for allowing the p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer 6 and the p-type GaN layer to be low resistance, an annealing treatment at above 400°C disclosed in the above-mentioned Japanese Patent Application No.357046/1991 may be conducted. When the annealing is conducted, both the p-type clad layer and

p-type contact layer are allowed to be low resistance to increase the light emission output.

[0015]

[Operation]

In the gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of a double hetero structure using a p - n junction, the Mg-dope p-type GaN contact layer 7 is formed on the Mg-doped p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer 6, and the electrode 8 is formed on the GaN contact layer so as to obtain ohmic contact to enhance the light emission efficiency. The detailed principle is unclear. When we have measured hole carrier densities of those layers, that of the p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ layer is about $10^{16}/\text{cm}^3$ and that of the p-type GaN layer is about $10^{17}/\text{cm}^3$ which is larger by an order of magnitude. We guess that the electrode is formed on the layer having a higher hole carrier density so as to easily obtain ohmic contact. The p-type GaN contact layer 7 having a different composition is formed on the p-type GaAlN clad layer 6. Lattice defects due to the misfit are easily caused in the p-type GaN layer to lower the crystallinity. To reduce the misfit, the Al compound crystal ratio of the p-type GaAlN clad layer 6 may be smaller. The limit value in which the crystallinity of the p-type GaN contact layer 7 is good and ohmic contact with the electrode 8, is X value of 0.5.

[0016]

[Examples]

A method of manufacturing a gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of the present invention using a metal organic vapor phase epitaxy method will be described below.

[0017]

[Example 1]

A sapphire substrate 1 is placed in a reactor vessel to clean the sapphire substrate 1. The growth temperature is set to 510°C. Hydrogen is used as a carrier gas and ammonia and TMG (trimethylgallium) are used as a material gas. A GaN buffer layer 2 is grown on the sapphire substrate so as to have a film thickness of about 200Å.

[0018]

After the buffer layer 2 is grown, only TMG is stopped to raise the temperature to 1030°C. At 1030°C, TMG and ammonia gas are used as a material gas and a silane gas is used as a dopant gas. An Si-doped n-type GaN layer 3 is grown by 4μm.

[0019]

After the n-type GaN layer 3 is grown, the material gas and the dopant gas are stopped. At 800°C, TMG, TMA (trimethylaluminum) and ammonia are used as a material gas and a silane gas is used a dopant gas. An Si-doped Ga_{0.86}Al_{0.14}N layer is grown by 0.15μm, as an n-type clad layer 4.

[0020]

The material gas and the dopant gas are stopped. At 800°C, the carrier gas is switched to nitrogen. TMG, TMI (trimethylindium) and ammonia are used as a material gas and a silane gas is used as a dopant gas. An Si-doped In_{0.01}Ga_{0.99}N layer is grown by 100 Å, as an n-type active layer 5.

[0021]

The material gas and the dopant gas are stopped. The temperature is raised to 1020°C. TMG, TMA, ammonia are used as a material gas and Cp₂Mg (cyclopentadienyl magnesium) is used as a dopant gas. An Mg-doped p-type Ga_{0.86}Al_{0.14}N layer is grown by 0.15 μm, as a p-type clad layer 6.

[0022]

Only TMA is stopped. An Mg-doped p-type Ga N layer is grown by 0.4 μm, as a p-type contact layer 7.

[0023]

After growth, the substrate is taken out from the reactor vessel and is then annealed at 700°C for 20 minutes in a nitrogen atmosphere in an annealing apparatus. The p-type Ga_{0.86}Al_{0.14}N layer and the p-type GaN contact layer are allowed to be low resistance.

[0024]

The wafer obtained as described above is etched as shown in Fig. 1 to expose the n-type GaN layer 3. The electrode 8 of Au is provided on the p-type GaN contact layer 7 and the electrode 9 of Al is provided on the n-type GaN layer 3. Annealing is

conducted again at 500°C to conform the electrodes to the gallium nitride compound semiconductor. The wafer is cut into a chip of a 500 μ m square according to a conventional method to be a light-emitting diode. At a forward current of 20mA, the light-emitting diode exhibits excellent properties including V_f of 5V, a light emission wavelength of 370nm, a light emission output of 700 μ W, and a light emission efficiency of 0.7%.

[0025]

[Example 2]

A light-emitting diode is obtained as in Example 1 except that the film thickness of the Mg-doped p-type GaN contact layer is 0.1 μ m. At a forward current of 20mA, the light emission wavelength and the light emission output are the same. V_f is lowered to 4V to enhance the light emission efficiency to 0.88%.

[0026]

[Example 2]

A light-emitting diode is obtained as in Example 1 except that the film thickness of the p-type Mg-doped p-type GaN contact layer is 0.1 μ m. At a forward current of 20mA, the light emission wavelength and the light emission output are the same. V_f is lowered to 4V to enhance the light emission efficiency to 0.88%.

[0027]

[Example 3]

A light-emitting diode is obtained as in Example 1 except

that the flow rate of the TMA is increased and the Al compound crystal ratio of the p-type clad layer 6 is Ga_{0.55}Al_{0.45}N. At a forward current of 20mA, V_f is 6V and exhibits almost the limit value to obtain ohmic contact. The light emission wavelength is the same, the light emission output is 400 μW, and the light emission efficiency is 0.2%.

[0028]

[Example 4]

A light-emitting diode as in Example 1 except that the n-type clad layer 4 is not grown. At a forward current of 20mA, V_f is 5V, the light emission output is 200 μW, and the light emission efficiency is 0.2%.

[0029]

[Comparative Example 1]

A light-emitting diode is obtained as in Example 1 except that the flow rate of the TMA is increased and the Al compound crystal ratio of the p-type clad layer 6 is Ga_{0.5}Al_{0.5}N. It is found that at a forward current of 20mA, V_f is raised to 30V and ohmic contact cannot be obtained. The device has large V_f, which cannot emit a light quickly.

[0030]

[Comparative Example 2]

A light-emitting diode is obtained as in Example 1 except that the p-type contact layer 7 is not formed and the electrode is formed directly on the p-type clad layer 6. At a forward

current of 20mA, V_f is raised to 30V and ohmic contact cannot be obtained. The device cannot emit a light quickly, as in Comparative Example 1.

[0031]

[Comparative Example 3]

A light-emitting diode is obtained as in Example 1 except that when the p-type clad layer 6 is grown, TMI is added to the material gas to switch the carrier gas to nitrogen and the Mg-doped p-type $\text{In}_{0.01}\text{Al}_{0.14}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ clad layer is grown at a growth temperature of 800°C . When a forward current of 20mA is flowed, it cannot emit a light quickly.

[0032]

[Effect of the Invention]

As described above, the gallium nitride compound light-emitting semiconductor device of the present invention includes, on a p-type GaAlN clad layer, a p-type GaN layer as a contact layer. The device has low V_f and an excellent light emission efficiency. The Al compound crystal ratio of the p-type GaAlN layer is limited to obtain the p-type clad layer and the p-type contact layer having excellent crystallinity, contributing significantly to lowered V_f .

[0033]

An n-type gallium nitride compound semiconductor layer, an n-type GaAlN clad layer, and an n-type InGaN layer are laminated. The p-type GaAlN clad layer and the p-type GaN

contact layer are laminated. A light-emitting device having excellent light emission output and light emission efficiency can be realized. As a hint of the structure of a laser device which has not been realized yet, its industrial utilization value is large.

[0034]

[Brief Description of the Drawings]

Fig. 1 is a schematic cross-sectional view showing the structure of a light-emitting device according to an example of the present invention.

[Description of the Reference Numerals]

- 1 Sapphire substrate
- 2 GaN buffer layer
- 3 n-type gallium nitride compound semiconductor layer
- 4 n-type $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ clad layer
- 5 n-type $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ active layer
- 6 p-type $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ clad layer
- 7 p-type GaN contact layer
- 8, 9 Electrode

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-268259

(43)公開日 平成6年(1994)9月22日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 L 33/00

H 0 1 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 7376-4M

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-79046

(22)出願日 平成5年(1993)3月12日

(71)出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72)発明者 中村 修二

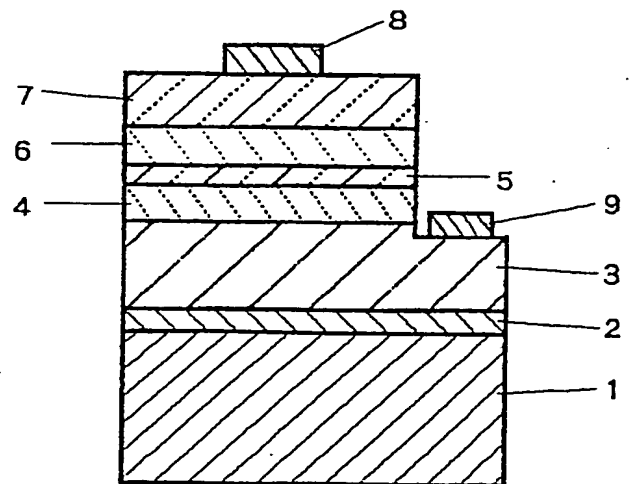
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子

(57)【要約】

【目的】 p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりV_fを低下させ、発光効率を向上させるとともに、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素子の発光出力を向上させる。

【構成】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドーブされたp型Ga_{1-x}Al_xN(但し、Xは0<X<0.5)クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドーブされたp型Ga_{1-x}Nコンタクト層を具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドーピングされたp型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ （但し、 x は $0 < x < 0.5$ ）クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドーピングされたp型 Ga_xN コンタクト層を具備することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ クラッド層の膜厚は10オングストローム以上、 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項3】 前記p型 Ga_xN コンタクト層の膜厚は10オングストローム以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【請求項4】 n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型 $\text{Ga}_{1-y}\text{Al}_y\text{N}$ クラッド層（但し、 y は $0 < y < 1$ ）と、n型 $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 活性層（但し、 z は $0 < z < 1$ ）とが順に積層されており、そのn型 $\text{In}_z\text{Ga}_{1-z}\text{N}$ 活性層の上に、前記p型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ クラッド層が積層されていることを特徴とする請求項1に記載の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化ガリウム系化合物半導体を用いた発光素子に係り、特に順方向電圧（Vf）が低く、さらに発光出力が高い窒化ガリウム系化合物半導体発光素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 Ga_xN 、 GaAlN 、 InGa_xN 、 InAlGa_xN 等の窒化ガリウム系化合物半導体は直接遷移を有し、バンドギャップが $1.95\text{eV} \sim 6\text{eV}$ まで変化するため、発光ダイオード、レーザダイオード等、発光素子の材料として有望視されている。現在、この材料を用いた発光素子には、n型窒化ガリウム系化合物半導体の上に、p型ドーパントをドーピングした高抵抗なi型の窒化ガリウム系化合物半導体を積層したいわゆるMIS構造の青色発光ダイオードが知られている。

【0003】MIS構造の発光素子は、一般に発光出力が非常に低く、実用化するには未だ不十分であった。高抵抗なi型を低抵抗なp型とし、発光出力を向上させたp-n接合の発光素子を実現するための技術として、例えば特開平3-218325号公報において、i型窒化ガリウム系化合物半導体層に電子線照射する技術が開示されている。また、我々は、特願平3-357046号でi型窒化ガリウム系化合物半導体層を 400°C 以上でアニーリングすることにより低抵抗なp型とする技術を提案した。

【0004】p-n接合の窒化ガリウム系化合物半導体

を利用した発光素子として、例えば特開平4-242985号公報において、ダブルヘテロ構造のレーザ素子が提案されており、また特開平4-209577号公報では InGaAlN を発光層とするダブルヘテロ構造の発光ダイオードが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】p-n接合の半導体発光素子は、ホモ構造よりもダブルヘテロ構造の方が発光出力が大きく、またレーザ素子は少なくともヘテロ構造でなければ実現できないことは知られている。しかしながら、ダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を実現した場合、用いられる窒化ガリウム系化合物半導体の種類、組成比等の要因により、窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性が著しく異なってくるので発光出力に大きな差が現れる。極端な場合には全く発光を示さない素子ができてしまうのが現実である。しかも、実際に電極を設けて素子構造とした場合、窒化ガリウム系化合物半導体のp型結晶と、そのp型結晶に形成する電極とがオーミック接触していないため、定められた順方向電流に対し、順方向電圧（Vf）が高くなり、発光効率が低下するという問題がある。このため、未だ窒化ガリウム系化合物半導体発光素子では、ヘテロ構造の発光ダイオードは製品化されておらず、レーザ素子に至っては発振さえしていないのが実状である。

【0006】従って、本発明の第1の目的は、p型結晶とオーミック接触が得られる窒化ガリウム系化合物半導体の構造を提供することによりVfを低下させ、発光効率を向上させることにある。また、第2の目的はその窒化ガリウム系化合物半導体を用いて、新規なダブルヘテロ構造の発光素子の構造を提供することにより、発光素子の発光出力を向上させることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】我々は、特定のp型窒化ガリウム系化合物半導体の上に積層したp型窒化ガリウム層と電極を形成することにより、電極とp型窒化ガリウム層とのオーミック接触が得られ、発光効率が向上することを新たに見いだした。さらにそのp型窒化ガリウム系化合物半導体層を用いた発光素子を特定のダブルヘテロ構造とし、ダブルヘテロ構造を構成する窒化ガリウム系化合物半導体の種類を限定することにより、最も結晶性に優れた窒化ガリウム系化合物半導体を積層した素子が得られ、発光出力が向上することを見いだした。即ち、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p-n接合を有するダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgがドーピングされたp型 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ （但し、 x は $0 < x < 0.5$ ）クラッド層の上に、電極が形成されるべき層として、Mgがドーピングされたp型 Ga_xN コンタクト層を具備することを特徴とし、さらに特定のダブルヘテロ構造の発光素子は、n型窒化ガリウム系化合物半導体層の上に、n型 Ga_{1-y}

Al_YN クラッド層(但し、 Y は $0 < Y < 1$)と、 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層(但し、 Z は $0 < Z < 1$)と、前記 p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層と、前記 p 型 GaN コンタクト層とが積層されていることを特徴とする。

【0008】本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子の構造を示す断面図を図1に示す。下から順に、基板1の上に、バッファ層2と、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層3と、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4($0 < Y < 1$)と、 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ ($0 < Z < 1$)活性層5と、 Mg ドーブ p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ ($0 < X < 0.5$)クラッド層6と、 Mg ドーブ p 型 GaN コンタクト層7とが順に積層された構造を有する。なお、8は Mg ドーブ p 型 GaN コンタクト層7に設けられた電極、9は n 型窒化ガリウム系化合物半導体層3に設けられた電極である。基板1にはサファイア、 ZnO 、 SiC 、 Si 等が使用される。バッファ層2には AlN 、 GaN 、 GaAlN 等が使用される。

【0009】前記、窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層3の種類は特に限定するものなく、 GaN 、 GaAlN 、 InGaN 、 InAlGaIn 等、ノンドープ(無添加)の窒化ガリウム系化合物半導体、またはノンドープの窒化ガリウム系化合物半導体に、例えば Si 、 Ge 、 Te 、 Se 等の n 型ドーバントをドーブして n 型特性を示すように成長した層を用いることができる。

【0010】次に、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4は、その組成を In を含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4に新たにインジウムを含有させると、クラッド層4の結晶性が悪くなり、発光出力が低下するからである。また、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層の Y 値を $0 < Y < 1$ の範囲とすることにより、 n 型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができる。さらに好ましくは、 Y 値を 0.5 以下とすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよい n 型クラッド層4が得られる。 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4には、前記したように、ノンドープの $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ 、または n 型ドーバントをドーブして n 型特性を示すように成長した $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ を用いることができる。

【0011】次に、 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層5は、その組成を Al を含まない三元混晶の窒化インジウムガリウムとする必要がある。なぜなら、活性層は発光層であり、この発光層に Al を含有させると深い準位の発光が現れ、 InGaIn のバンド間発光を阻害する傾向にあるため、活性層として使用することは好ましくない。 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層5は、その Z 値を $0 < Z < 1$ の範囲とすることにより、発光波長を紫色から赤色にまで変換させることができるため、非常に有利である。 n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層は、前記したように、ノンドープの $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層、または n 型ドーバントをドーブして n

型特性を示すように成長した $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層が使用できる。また、発光中心として Mg 、 Zn 、 Cd 、 Be 、 Ca 等の p 型ドーバントをドーブして n 型特性を示すように成長した $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層を使用することもできる。さらに n 型ドーバント、および p 型ドーバントをドーブして n 型特性を示すように成長した $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 層も使用できる。これらのドーバントをドーブして n 型とすることにより、発光色の色純度をよくし、発光出力を向上させることができる。

【0012】次に、 Mg ドーブ p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層6は、 n 型 $\text{Ga}_{1-Y}\text{Al}_Y\text{N}$ クラッド層4と同じく、その組成を In を含まない三元混晶の窒化ガリウムアルミニウムとする必要がある。なぜなら、前記したようにインジウムを含有させることにより、 p 型クラッド層6の結晶性が悪くなり、 p 型特性を示しにくくなるからである。また、 p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層6の X 値は $0 < X < 0.5$ の範囲にする必要がある。 0 より大きくすることにより、 p 型クラッド層として作用し好ましいダブルヘテロ構造とすることができ、 0.5 より小さくすることにより格子欠陥が少なく結晶性のよい p 型クラッド層6が得られる。逆に 0.5 以上であると、 p 型クラッド層6の上に積層する p 型 GaN コンタクト層7の結晶性が悪くなり、コンタクト層7と電極8とのオーミック接触が得られないため、 0.5 未満を限定値とした。またさらに、この Mg ドーブ p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層6の膜厚は、 10 オングストローム以上、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲にすることが好ましい。 10 オングストロームより薄いと、その下に積層する n 型 $\text{In}_Z\text{Ga}_{1-Z}\text{N}$ 活性層5と電氣的に短絡しやすくなり、クラッド層として作用しにくい。逆に $0.2\mu\text{m}$ よりも厚いと結晶にクラックが入りやすくなり結晶性が悪くなる傾向にある。さらに、この p 型 $\text{Ga}_{1-X}\text{Al}_X\text{N}$ クラッド層において、重要なことは p 型ドーバントを Mg として、この Mg により p 型特性を得ていることである。この Mg のかわりに他の p 型ドーバント、例えば Zn 、 Cd 、 Be 、 Ca 等の p 型ドーバントをドーブすると p 型特性が得られにくくなり、発光出力が低下する傾向にある。

【0013】次に、 Mg ドーブ p 型 GaN コンタクト層7は、その組成を In 、 Al を含まない二元混晶の窒化ガリウムとする必要がある。なぜなら、インジウム、アルミニウムを含有させることにより、電極8とオーミック接触が得られにくくなり、発光効率が低下するからである。特に、その p 型 GaN コンタクト層の膜厚は 10 オングストローム以上、 $0.5\mu\text{m}$ 以下に調整することが好ましい。 10 オングストロームより薄いと、 p 型 GaAlN クラッド層6と電氣的に短絡しやすくなり、コンタクト層として作用しにくい。また、三元混晶の GaAlN クラッド層6の上に、組成の異なる二元混晶の GaN コンタクト層を積層するため、逆にその膜厚を $0.5\mu\text{m}$ よりも厚くすると、結晶間のミスフィットに

よる格子欠陥がGa_{1-x}Al_xNクラッド層7中に発生しやすく、結晶性が低下する傾向にある。なお、コンタクト層7の膜厚は薄いほどV_fを低下させ発光効率を向上させることができる。また、このp型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層7のp型ドーパントはMgである必要がある。Mgのかわりに他のp型ドーパントをドーブするとp型特性が得られにくくなる傾向にあり、またオーミック接触が得られにくい傾向にある。

【0014】また、p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6、p型Ga_{1-x}Al_xN層をさらに低抵抗化する手段として、上記した特願平3-357046号に開示する400℃以上のアニーリング処理を行ってもよい。アニーリングを行うとp型クラッド層、およびp型コンタクト層、両方が低抵抗化し、発光出力をより向上させることができる。

【0015】

【作用】p-n接合を用いたダブルヘテロ構造の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子において、Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6の上に、Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7を形成し、そのGa_{1-x}Al_xNコンタクト層の上に電極8を形成することによりオーミック接触が得られ、発光効率が向上する。詳しい原理は不明であるが、我々がそれらの層のホールキャリア濃度を測定した結果、p型Ga_{1-x}Al_xN層はおよそ10¹⁶/cm³であり、p型Ga_{1-x}Al_xN層はおよそ10¹⁷/cm³と一桁高かった。つまり、ホールキャリア濃度の大きい層の方に電極を形成する方がオーミック接触が得られやすいのではないかと推察する。また、p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6の上に組成の異なるp型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7を形成することにより、p型Ga_{1-x}Al_xN層にミスフィットによる格子欠陥が生じやすくなり、結晶性が低下する。ミスフィットを少なくするには、p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層6のAl混晶比は少ない方がよい。従って、p型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7の結晶性がよく、電極8とオーミックコンタクトが得られる限界値、即ち、X値0.5未満を限定値とした。

【0016】

【実施例】以下有機金属気相成長法により、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子を製造する方法を述べる。

【0017】【実施例1】サファイア基板1を反応容器内に配置し、サファイア基板1のクリーニングを行った後、成長温度を510℃にセットし、キャリアガスとして水素、原料ガスとしてアンモニアとTMG（トリメチルガリウム）とを用い、サファイア基板上にGa_{1-x}Al_xNバッファ層2を約200オングストロームの膜厚で成長させる。

【0018】バッファ層2成長後、TMGのみ止めて、温度を1030℃まで上昇させる。1030℃になったら、同じく原料ガスにTMGとアンモニアガス、ドーパントガスにシランガスを用い、Siをドーブしたn型G

a_{1-x}N層3を4μm成長させる。

【0019】n型Ga_{1-x}Al_xN層3成長後、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、原料ガスとしてTMGとTMA（トリメチルアルミニウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型クラッド層4としてSiドーブGa_{0.86}Al_{0.14}N層を0.15μm成長させる。

【0020】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、温度を800℃にして、キャリアガスを窒素に切り替え、原料ガスとしてTMGとTMI（トリメチルインジウム）とアンモニア、ドーパントガスとしてシランガスを用い、n型活性層5としてSiドーブIn_{0.01}Ga_{0.99}N層を100オングストローム成長させる。

【0021】次に、原料ガス、ドーパントガスを止め、再び温度を1020℃まで上昇させ、原料ガスとしてTMGと、TMAと、アンモニア、ドーパントガスとしてCp2Mg（シクロペンタジエニルマグネシウム）とを用い、p型クラッド層6として、Mgをドーブしたp型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層を0.15μm成長させる。

【0022】次に、TMAのみ止めて、p型コンタクト層7として、Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xN層を0.4μm成長させる。

【0023】成長後、基板を反応容器から取り出し、アニーリング装置にて窒素雰囲気中、700℃で20分間アニーリングを行い、p型Ga_{0.86}Al_{0.14}N層、p型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層をさらに低抵抗化する。

【0024】以上のようにして得られたウェハーを図1に示すようにエッチングして、n型Ga_{1-x}Al_xN層3を露出させ、p型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層7にはAuよりなる電極8、n型Ga_{1-x}Al_xN層3にはAlよりなる電極9を設け、500℃で再度アニーリングを行い電極と窒化ガリウム系化合物半導体とをなじませる。後は、常法に従い500μm角のチップにカットした後、発光ダイオードとしたところ、順方向電流20mAにおいて、V_fは5V、発光波長370nmで発光出力は700μW、発光効率0.7%と優れた特性を示した。

【0025】【実施例2】実施例1において、Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0026】【実施例2】実施例1において、p型Mgドーブp型Ga_{1-x}Al_xNコンタクト層の膜厚を0.1μmにする他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、発光波長、発光出力は同一であったが、V_fが4Vにまで下がり、発光効率が0.88%と向上した。

【0027】【実施例3】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa

0.55A10.45Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は6Vとオーミック接触が得られているほぼ限界値を示し、発光波長は同一で、発光出力は400 μ W、発光効率0.2%であった。

【0028】【実施例4】実施例1において、n型クラッド層4を成長しない他は実施例1と同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は5Vであったが、発光出力は200 μ W、発光効率0.2%であった。

【0029】【比較例1】実施例1において、TMAの流量を多くして、p型クラッド層6のAl混晶比をGa0.5A10.5Nとする他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は30Vにまで上昇しオーミック接触は得られていないことが確認された。なお、この素子は V_f が大きいため、すぐに発光しなくなった。

【0030】【比較例2】実施例1において、p型コンタクト層7を形成せず、p型クラッド層6に直接電極を形成する他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mAにおいて、 V_f は30Vにまで上昇し、オーミック接触が得られていないため、比較例1と同様にすぐに発光しなくなった。

【0031】【比較例3】実施例1において、p型クラッド層6を成長する際、原料ガスに新たにTMIを加え、キャリアガスを窒素に切り替え、成長温度を800℃にしてMgドープp型In0.01A10.14Ga0.85Nクラッド層を成長させる他は、同様にして発光ダイオードを得たところ、順方向電流20mA流すとすぐに発光しなくなった。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子は、p型GaAlNクラッド層の上に、コンタクト層としてp型GaN層を具備しているため、 V_f が低く発光効率に優れた素子とすることができる。しかもp型GaAlN層のAl混晶比を限定することにより結晶性に優れた前記p型クラッド層、前記p型コンタクト層を得ることができ、 V_f 低下に大きく寄与している。

【0033】さらに、n型窒化ガリウム系化合物半導体層、n型GaAlNクラッド層、n型InGaIn層を積層し、前記p型GaAlNクラッド層、前記p型GaNコンタクト層を積層することにより発光出力、発光効率に優れた発光素子を実現でき、るため、未だ実現されていないレーザー素子の構造のヒントとして、その産業上の利用価値は大きい。

【0034】

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施例に係る発光素子の構造を示す模式断面図。

【符号の説明】

- 1 サファイア基板
- 2 GaNバッファ層
- 3 n型窒化ガリウム系化合物半導体層
- 4 n型Ga_{1-y}Al_yNクラッド層
- 5 n型In₂Ga₁₋₂N活性層
- 6 p型Ga_{1-x}Al_xNクラッド層
- 7 p型GaNコンタクト層
- 8、9 電極

【図1】

